

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



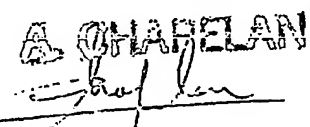
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 MARS 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0203769 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 MARS 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE FLEURANCE Raphaël CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09 FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02034			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date : / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date : / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date : / /
Demande de brevet initiale		N°	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE PRÉPARATION DE RESINES POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISÉES PAR REDISTRIBUTION EN PRÉSENCE D'ACIDE TRIFLUORÉ ET/OU D'AU MOINS L'UN DE SES DÉRIVÉS ET DE CHARGE INERTE NON BASIQUE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date : / / N° Pays ou organisation Date : / / N° Pays ou organisation Date : / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 26 MARS 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0203769 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02034	
6 MANDATAIRE			
Nom		FLEURANCE	
Prénom		Raphaël	
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 10460	
Adresse	Rue	84 rue d'Amsterdam	
	Code postal et ville	75440	PARIS CEDEX 09
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 70	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 79	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		fleurance@plass.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) FLEURANCE Raphaël I. 423-5/65		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

Procédé de préparation de résines polyorganosiloxane fonctionnalisées par redistribution en présence d'acide triflique et/ou d'au moins l'un de ses dérivés et de charge inerte non basique

5 Le domaine de l'invention est celui de l'élaboration de résines silicone ou polyorganosiloxane, ci-après désignées par résines POS. Les résines POS plus spécialement visées sont celles comprenant des motifs siloxyles M : $(R_3SiO_{1/2})$, et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou T : $(RSiO_{3/2})$, lesdites résines étant par ailleurs fonctionnalisées, c'est-à-dire qu'elles comportent des motifs M' : $(Y_aR_{3-a}SO_{1/2})$ et
10 éventuellement D' : $(RYSiO_{2/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$; Y représentant dans ces formules un groupement fonctionnel, par exemple un hydrogène ou un vinyle, R un groupement hydrocarboné et a = 1 ou 2.

Ces résines silicones MQ fonctionnelles peuvent être liquides ou solides à température ambiante. Elles sont connues depuis fort longtemps et sont actuellement
15 utilisées dans de nombreuses applications comme par exemple dans les vernis isolants électriques, les revêtements résistants à la chaleur, les matériaux d'encapsulation pour les composants semi-conducteurs, etc.

Les résines POS MQ fonctionnelles (MM'Q) dont l'obtention fait l'objet de la présente invention peuvent également comprendre des motifs siloxyles D et/ou T, voire
20 des motifs siloxyles fonctionnalisés D' et/ou T'.

Les principales voies d'accès aux résines MQ fonctionnelles sont actuellement les processus de condensation/hydrolyse à partir de silicate de sodium ou de silicate d'alkyle. (US-B-2,676,182, US-B-2,814,601, US-B-2,857,356, US-B-4,707,531). Ces techniques ne sont pas dénuées d'inconvénients, notamment en termes de facilité de mise en oeuvre, de
25 coût et de production d'effluents écotoxiques et/ou dangereux.

Il existe pourtant une alternative, a priori attractive, à ces techniques de condensation/hydrolyse, à savoir la redistribution d'huiles POS dans une résine POS comprenant des motifs MQ.

A titre d'illustration de cette voie de fonctionnalisation de résines de type MQ par
30 redistribution, on peut citer l'US-B-4,774,310, l'US-B-5,494,979 (\approx EP-A-0 617 094) et l'US-B-5,510,430.

Le brevet l'US-B-4,774,310 décrit la préparation de résines fonctionnalisées Si-H par redistribution de tétraméthyledisiloxane (M'_2) dans une résine MQ en solution dans un solvant organique, en présence d'acide triflique ou acide perfluoroalcanesulfonique
35 (TFOH). Le milieu réactionnel est chauffé à une température comprise entre 50 et 100°C, puis le catalyseur acide triflique est neutralisé par $NaHCO_3$. Les résines MM'Q ainsi obtenues peuvent réagir avec des substances organiques ou organosiloxaniques porteuses d'une insaturation oléfinique (colonne 2 ligne 66 à colonne 3 ligne 3). Ce brevet fait

également une allusion vague et générale aux catalyseurs acides supportés (colonne 2 ligne 18).

Le brevet US-B-5,494,979 (\approx EP-A-0 617 094) divulgue la préparation de résines MQ fonctionnalisées par des radicaux acrylates, par redistribution d'huiles polydiorganosiloxanes porteuses de motifs D et de motifs D^{acrylate} : $M D^{\text{acrylate}}_x D_y M$. Cette redistribution est effectuée à l'aide d'une solution xylénique de résine MQ commerciale, en utilisant comme catalyseur acide préféré l'acide triflique. Le POS $M D^{\text{acrylate}}_x D_y M$ mis en œuvre est tel que décrit à l'exemple 2 du brevet allemand n°3810140. Cette préparation de résines MQ fonctionnalisées acrylate inclut également des étapes de neutralisation, par exemple à l'aide de carbonate de sodium, puis d'élimination des résidus solides par filtration.

Le brevet américain US-B-5,510,430 concerne la fonctionnalisation de résines de type MQ par toute une gamme de groupements fonctionnels, par exemple aryle, alkyle, vinyle, Si-H. Le procédé de fonctionnalisation mis en œuvre est basé sur la redistribution de disiloxanes et de chlorosilanes. Dans les exemples, est divulguée plus spécifiquement la redistribution de résines MQ de formule : $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_{0,65} [SiO_{4/2}]_1$ en solution dans le toluène, par mise en présence avec du tétraméthylidisiloxane et un catalyseur acide qui peut être un chlorure de phosphonitrile, un phosphazène linéaire ou de l'acide triflique (exemple 6). Il s'agit donc d'une redistribution $MQ + M'_2$ à la température de reflux du solvant, avec un arrêt de la réaction par mise en œuvre de méthanol entraînant une précipitation. Des étapes de filtration et de lavage sont ensuite mises en œuvre.

Il ressort de cette revue de l'art antérieur que la redistribution de résines MQ à l'aide d'oligo-organosiloxanes fonctionnels ou de polyorganosiloxanes fonctionnels, en présence d'acide triflique, ne fait pas référence à l'utilisation d'un quelconque co-catalyseur, et en tout état de cause ne mentionne absolument pas l'emploi d'une charge inerte telle que le noir de carbone en association avec de l'acide triflique.

Par ailleurs, il serait tout à fait souhaitable d'améliorer les procédés connus notamment en termes de rendements de fonctionnalisation et de taux de conversion des POS de fonctionnalisation mis en œuvre (M'_2).

Dans ces circonstances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de fonctionnalisation de résines silicones comprenant des motifs siloxyles M et Q, par redistribution à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de motifs de fonctionnalisation : ce procédé perfectionné devant procurer des avantages tels que l'augmentation de la disponibilité des sites fonctionnels, l'augmentation significative du taux de conversion, la réduction des pertes de matière, la simplification des étapes de purification, la réduction des coûts de production, etc.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau système catalytique acide, à base d'acide triflique ou dérivé, utile ou pour la fonctionnalisation de résines silicones comprenant des motifs M et Q, par redistribution, en mettant en oeuvre un réactif de redistribution constitué par un POS porteur de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation, ledit système catalytique étant doté de propriétés telles qu'il permet l'amélioration de la cinétique de redistribution ainsi que du rendement et du taux de transformation de la réaction, et ce sans induire de complications sur le plan méthodologique ni d'alourdissement rédhibitoire du coût.

Un autre objectif essentiel de l'invention est perfectionner significativement la catalyse, homogène ou hétérogène, des réactions de fonctionnalisation de résines comprenant des motifs siloxyles M et Q par redistribution, au moyen de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation. Le perfectionnement visé doit se traduire sur le plan de la maîtrise, de la fiabilité et de la productivité des procédés industriels correspondants.

Un autre objectif visé au travers de l'amélioration du système catalytique, est de parfaire la qualité des résines MQ fonctionnalisées obtenues, tout en optimisant la sécurité et en minimisant l'impact écotoxique des procédés industriels considérés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution, dans lequel le rendement d'incorporation du POS de fonctionnalisation (M'_2) soit significativement augmenté par rapport à ceux obtenus par les procédés connus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution à l'aide de POS de fonctionnalisation lequel procédé offrant la possibilité de contrôler le taux de fonctionnalités introduites ainsi que la localisation de ces fonctions sur la résine.

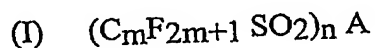
Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé de fonctionnalisation de résines silicones de type MQ par redistribution, ce procédé étant susceptible d'être appliqué à une large variété de fonctions chimiques, de façon à pouvoir produire une grande variété de résines MQ fonctionnelles adaptées à de multiples applications, à partir d'une matière première constituée par un cœur de résine en périphérie duquel sont mises en place des fonctions chimiques choisies.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : $(R_3SiO_{1/2})$, Q : $(SiO_{4/2})$ et M' : $(Y_aR_{3-a}SiO_{1/2})$ et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou D' : $(RYSiO_{2/2})$ et T : $(RSiO_{3/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$,

avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ,

- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y,
par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide,
5 ledit procédé étant caractérisé :
♦ en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :



dans laquelle :

- 10 Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;
 Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH ou CH₂ avec :
 (i) n = 1 et A = OH ou
 (ii) n = 1 et A = NH₂ ou NHR avec R radical de type SO₂-Z avec
 Z groupement autre que C_mF_{2m+1}
 15 (iii) n = 2 et A = NH ;
 il faut que le catalyseur acide soit liquide dans les conditions d'utilisation. De plus, on peut être guidé dans le choix du catalyseur par l'échelle d'acidité en phase gazeuse décrit par I.KOPPEL *et Coll.*, J.Am.Chem.Soc., 116 (1994) 3047. Ainsi, il faut utiliser des acides dont l'acidité mesurée en phase gaz soit
 20 supérieure à celle de l'acide sulfurique, donc en terme de $\Delta G < 302$ Kcal/mole. Par exemple le (CF₃SO₂)₂NH $\Delta G = 292$ Kcal/mole, (C₄F₉SO₂)₂NH $\Delta G = 284$ Kcal/mole ;
 ♦ et en ce que ce catalyseur est en présence d'une charge inerte non basique.

- 25 Par "non basique", on entend plus précisément et par exemple au sens de la présente invention, une charge inerte inapte à réagir avec le catalyseur acide, pour le neutraliser et le rendre "catalytiquement" moins actif voire inactif.

30 Il apparaît donc que l'un des moyens constitutifs essentiels de l'invention tient au système catalytique formé par une combinaison d'acide triflique ou de l'un de ses dérivés, avec une charge (ou support inerte) non basique.

De préférence, la charge inerte non basique est choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, un oxyde acide ou neutre, et leurs mélanges.

35 Plus préférentiellement encore, l'oxyde acide ou neutre est sélectionné dans le groupe comprenant : Al₂O₃, Na₂O, TiO₂, MgO, zéolithes neutres ou acides, silice et leurs

La mise en oeuvre de ce système catalytique permet d'obtenir des rendements d'incorporation en POS porteurs de motifs fonctionnels (par exemple M'_2) supérieurs à 50% de préférence 60% et plus préférentiellement encore 70%, à comparer avec des rendements obtenus dans les procédés selon l'art antérieur plafonnant à 30%.

5 Les performances obtenues grâce à cette combinaison acide triflique ou dérivé/charge inerte non basique sont tout à fait surprenantes et inattendues, non seulement en termes de rendement d'incorporation de POSf, mais aussi en ce qui concerne le taux de fonctionnalisation, c'est-à-dire le taux de motifs Si- fonctions de la résine MQ. Ce taux est en effet supérieur à 2,5% en poids, de préférence supérieur à 3% au terme de
10 la redistribution.

Par ailleurs, les spécifications de coût réduit, de facilité de mise en oeuvre, de sécurité et d'écotoxicité limitée, voire nulle, sont largement satisfaites par le procédé selon l'invention.

Le système catalytique selon l'invention est également remarquable en termes de
15 cinétique.

De plus, la redistribution peut être aisément stoppée par la neutralisation du catalyseur acide à l'aide d'une base (par exemple $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $CaCO_3$) et/ou par désactivation par la chaleur et/ou par adsorption (noir de carbone, terre diatomée...).

La neutralisation est d'autant plus facile que l'acidité résiduelle est ici nettement inférieure
20 par rapport à celle obtenue après catalyse traditionnelle de redistribution. En outre, la neutralisation a ceci d'avantageux que le milieu réactionnel final n'est pas agressif vis à vis des résines silicones MQ fonctionnalisées. La stabilité de ces dernières à la température et au stockage en est que meilleure.

Toujours sur cet aspect stabilité de la résine redistribuée, il peut être également
25 signalé que dans la mesure où le système catalytique est présent à l'état de traces dans le milieu réactionnel, il est non dégradant vis-à-vis des produits mis en oeuvre et/ou des produits obtenus en fin de redistribution.

Ce procédé permet également de contrôler le taux de fonctionnalisation de la résine MQ, voire même la localisation de ses fonctions sur la résine. Ainsi, à partir d'un cœur de
30 résine MQ, qui constitue une commodité, il est possible de construire autour de ce cœur une structure périphérique fonctionnelle, en modelant à façon la morphologie et le volume hydrodynamique de la résine. Par exemple, il est envisageable de réaliser sur le cœur une chevelure faite de segments POS de type $(D)_x$.

Les fonctions susceptibles d'être incorporées dans la résine sont par exemple de type
35 Si-H, Si-Vi, Si-phényle, Si-alkyl, Si-alcényle, Si-alcyne, Si-halogénure d'alkyle, Si-alkyl-époxyde, Si-alkyl-polyéther, Si-carbinol, Si-alkyl-ammonium, Si-alkyl-Acide carboxylique, Si-alkyl-thiol. On peut ainsi espérer pouvoir fournir des résines fonctionnelles adaptées à une multitude d'applications.

En fait, on peut envisager de décliner un arbre produit à partir d'une résine de base MQ industrielle.

Ainsi, les fonctions apportées par le POSf sont telles que Y est avantageusement choisi dans le groupe comprenant :

- 5 • l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle
- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- 10 • un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- 15 • un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

Conformément à l'invention, les résines MQ de départ peuvent être soit non fonctionnalisées, soit déjà fonctionnalisées.

20 Concernant les résines MQ non fonctionnalisées, il s'agit de produits commerciaux, par exemple de formule $(M_xQ_y)_z$ avec x compris entre 0,5 et 1 et y compris entre 0 et 1.

Les résines MQ déjà fonctionnalisées sont notamment celles obtenues par le procédé conforme à la présente invention à partir de résines MQ de départ non fonctionnalisées ou par le procédé de synthèse à partir de silicate de sodium décrit dans le brevet
25 US-2,676,182.

Avantageusement, la résine MQ de départ se présente sous forme de solution dans un solvant organique tel que par exemple le xylène ou le toluène ou en solution dans l'huile POSf de fonctionnalisation.

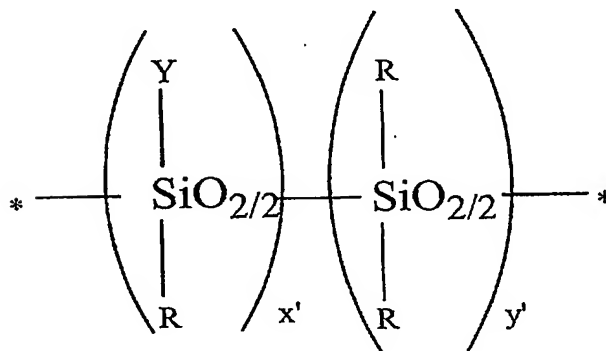
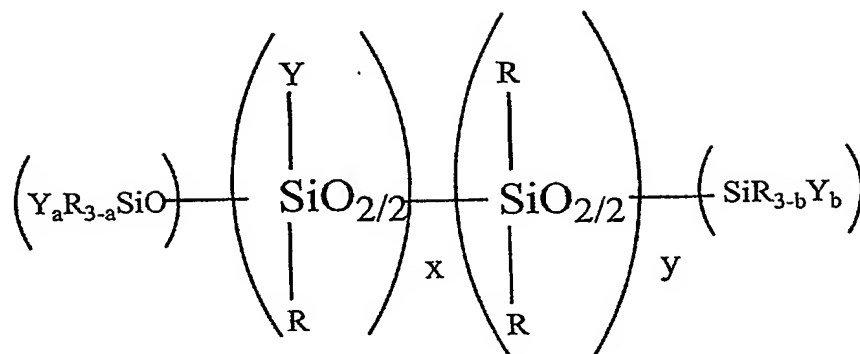
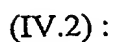
30 Concernant la charge inerte non basique, il s'agit d'une poudre fine, c'est-à-dire dont la granulométrie est telle que les grains sont entre 0,001 et 300 μm .

Il s'agit par exemple de Al_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , MgO , zéolithe, silice, terre diatomée, noir de carbone (ce dernier étant préféré) se présentant sous la forme de poudre, de
35 granulé ou tout autre forme moulée. En pratique, la poudre de noir de carbone est dispersée dans l'huile POSf de fonctionnalisation.



ou

5



10

dans lesquelles :

- Y, R tels que définis ci-dessus,
- a, b = 0 à 2,
- $0 \leq x \leq 200$, de préférence $0 \leq x \leq 50$,
- $0 \leq y \leq 200$, de préférence $0 \leq y \leq 50$,
- avec la condition selon laquelle si $x + y = 0$ alors a et/ou b $\neq 0$,
- $1 \leq x' \leq 10$, de préférence $1 \leq x' \leq 8$,
- $0 \leq y' \leq 10$, de préférence $0 \leq y' \leq 3$,
- $3 \leq x' + y' \leq 10$, de préférence $x' + y' = 3, 4$ ou 5.

20

Les POSf de formules (IV.1), (IV.2), (IV.3) correspondent respectivement à des disiloxanes, des polyorganosiloxanes linéaires et des oligoorganosiloxanes cycliques.

Ces POSf sont par exemple M_2 , M_2^{Vi} , MD_xM , $MD_xD'_yM$, $M'D_xD'_yM'$, $MD_xD^{Vi}_yM$, $M^{Vi}D_xD^{Vi}_yM^{Vi}$, $M'D_xM'$, $M^{Vi}D_xM^{Vi}$.

Il est à noter concernant le catalyseur acide de formule (I) (i) (ii) ou (iii) que la chaîne fluorée C_mF_{2m+1} peut être allongée de manière à augmenter l'acidité du catalyseur, et subséquemment son efficacité.

En pratique, les catalyseurs acides peuvent être, par exemple :

- (i) $n = 1$ et $A = OH$
- (ii) $n = 1$ et $A = NH_2$ ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec
Z groupement autre que C_mF_{2m+1}
- (iii) $n = 2$ et $A = NH$.

Dans le mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le catalyseur est l'acide triflique de formule (I) (i) avec $m = 1$ et/ou l'acide trifluorométhane-sulfonimide de formule (I) (iii) avec $m = 1$.

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que la concentration en catalyseur acide (I) est avantageusement comprise entre 1 ppm et 2% par rapport à la résine de départ. Par ailleurs, le rapport massique catalyseur (I)/support inerte (de préférence le noir de carbone) est de préférence compris entre 0,1 et 10, de préférence est de l'ordre de 1.

Conformément à l'invention et selon un mode préféré de mise en oeuvre, la charge inerte non basique n'est pas liée au catalyseur acide (I) (acide triflique ou dérivés). Ils cohabitent séparément l'un et l'autre dans le milieu réactionnel.

La catalyse peut être homogène ou hétérogène.

Elle est de préférence homogène, le catalyseur étant dans ce cas dissous dans le milieu réactionnel.

Selon une première variante de catalyse hétérogène, la charge inerte non basique peut être un support inerte sur lequel le catalyseur est, au moins en partie, absorbé ou est destiné à être, au moins en partie, absorbé.

Selon une deuxième variante de catalyse hétérogène, le catalyseur est, au moins en partie, absorbé sur un support inerte différent de la charge inerte non basique, cette dernière étant par ailleurs présente dans le milieu réactionnel. Il faut que le catalyseur acide soit liquide dans les conditions d'utilisation. Mais il peut être solide à 25°C et soit fondu à la température de la réaction.

La troisième variante de catalyse hétérogène correspond à une combinaison de la première et de la deuxième variante.

- 1- mise en présence de la résine POS de départ, du POSf porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I) et de la charge inerte non basique (Al_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , MgO , silice, terre diatomée, zéolithe, noir de carbone ce dernier étant préféré), dans un solvant organique ;
- 5 2- mise en réaction de préférence à une température θ_r supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre 50°C et 100°C ;
- 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
- 10 4- élimination de la charge inerte (avantageusement le noir de carbone) du milieu réactionnel, de préférence par filtration.

Avantageusement, comme cela a déjà été précisé ci-dessus, le solvant organique, de préférence le xylène, toluène, white spirit est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une solution de résine POS de départ (MQ) dans ledit solvant. Il est également possible de travailler dans un excès d'huile silicone fonctionnalisée.

Selon une autre modalité avantageuse, la charge inerte non basique, de préférence le noir de carbone, se présente sous forme de poudre dispersée dans le POSf porteur de motifs fonctionnels.

20 Le procédé de fonctionnalisation par redistribution selon l'invention permet notamment de greffer des motifs Si-H et/ou Si-alcényle (de préférence vinyle), sur des résines MQ. Etant donné que ces fonctions H ou alcényle sont des fonctions réactives, parmi d'autres, il est envisageable, conformément à l'invention, de procéder à une deuxième fonctionnalisation selon un mécanisme d'hydrosilylation, de façon à fixer de manière covalente sur la résine MQ déjà fonctionnalisée, un deuxième segment fonctionnel.

Cela correspond au cas de figure dans lequel Y représente H ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', du POSf. Dans cette variante, on procède, après la redistribution, au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation Y_1 porteurs d'au moins une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs $\equiv\text{Si-H}$ ou $\equiv\text{Si-alcényle}$ de la résine redistribuée.

35 Sur le plan méthodologique, on peut préciser également qu'il est préférable pour que la redistribution se déroule correctement, que l'atmosphère réactionnelle soit exempte d'humidité. Ainsi, on travaille avantageusement sous atmosphère de gaz neutre par exemple l'argon ou l'azote.

La pression réactionnelle est avantageusement normale et la température réactionnelle peut aller de la température ambiante (25°C par exemple) à une température de 150°C ou davantage.

5 L'arrêt de la redistribution est obtenu par une désactivation du catalyseur. Dès lors qu'il s'agit d'un catalyseur acide, en l'occurrence l'acide triflique ou ses dérivés, la désactivation peut s'opérer à l'aide d'un neutralisant basique, comme par exemple carbonate de sodium Na_2CO_3 ou le bicarbonate de sodium NaHCO_3 .

La neutralisation est d'autant plus nécessaire lorsqu'il s'agit d'une catalyse homogène puisque dans un tel cas de figure, contrairement à la catalyse hétérogène, on n'élimine pas
10 le catalyseur en fin de réaction.

Selon une variante du procédé conforme à l'invention, on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels.

15

L'invention concerne également un système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M: ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$), Q : ($\text{SiO}_{4/2}$) et M' : ($\text{Y}_a\text{R}_{3-a}\text{SiO}_{1/2}$) et éventuellement D: ($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$) et/ou D' : ($\text{RYSiO}_{2/2}$) et/ou T : ($\text{RSiO}_{3/2}$) et/ou T' : ($\text{YSiO}_{3/2}$) avec, dans ces motifs :

20

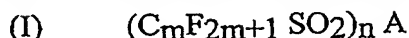
- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1 - C_{10} ou un aryle en C_8 - C_{12} ;
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y, de préférence choisi dans le groupe comprenant :

25

- l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle
- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré

35

-A- au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



dans laquelle :

Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

5 Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH avec:

(i) n = 1 et A = OH

(ii) n = 1 et A = NH₂ ou NHR avec R radical de type SO₂-Z avec Z groupement autre que C_mF_{2m+1}

(iii) n = 2 et A = NH ;

10 -B- et au moins une charge inerte non basique, de préférence choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, un oxyde acide ou neutre (de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : Al₂O₃, Na₂O, TiO₂, MgO, zéolithe, silice, terre diatomée, noir de carbone et leurs mélanges) et leurs mélanges.

15 Ce système catalytique est nettement plus performant que les catalyseurs classiques de redistribution de résines silicones MQ utilisant seulement TFOH ou TFSI. En termes de cinétique, de conversion, de rendement, il permet d'obtenir des résines MQ fonctionnalisées de qualité, dont la fonctionnalité est contrôlée et adaptée à l'application visée. Ces performances sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont obtenues sans
20 sacrifier aux impératifs de coût, de sécurité, de non écotoxicité et de facilité de mise en oeuvre.

Les exemples qui suivent permettront de mieux appréhender le procédé et le catalyseur selon l'invention, en faisant ressortir tous leurs avantages et les variantes possibles de mises en oeuvre.

25

EXEMPLES

I - Exemple Comparatif – catalyseur Tonsil :

30 Dans un réacteur de 1 litre sous azote, sont introduits 500 g d'une solution xylénique contenant 300 g de résine (M_xQ_y)_z (structure déterminée par RMN ²⁹Si : (M_{0.88}M'_{0.06}D*_{0.05}Q₁*)_z- M/Q = 0,9). 30g de M'₂ (1,49 mole SiH/Kg de résine) sont ajoutés et 2,7 g de Tonsil. Le mélange est porté à 70°C et chauffé à cette température pendant 7h. Après refroidissement à température ambiante, la masse réactionnelle est
35 filtrée sur carton plus filtre PTFE 0,45µm pour éliminer le tonsil. Durant l'essai, plusieurs prélèvements sont réalisés et permettent de suivre le taux de SiH fixés sur la résine ainsi que la nature et les proportions relatives des légers dans le milieu réactionnel en fonction du temps de réaction.

TABLEAU 1

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par IR)	0%	0.8%	1.2%	1.47%	1.39%
Conversion de M' ₂ (quantification par CPG)	0%	52%	74%	78%	82%

Structure finale de la résine (RMN ²⁹Si) : (M_{0.82}M'_{0.08}D*_{0.05}Q*)_z

Rendement final d'incorporation des SiH : 32 %.

5

II - Exemple Comparatif – catalyseur H₂SO₄+noir :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

Charges : 491,26 g de solution xylénique soit 304,6g de résine

10 30,1 g de M'₂ soit 1,44 mole /Kg de résine

0,44 g de H₂SO₄

0,60 g de noir 4S

Durée de la réaction : 7h

Suivi de la réaction :

15

TABLEAU 2

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par IR)	0%	0,38%	0,73%	0,89	1,00%
Conversion de M' ₂ (%) (quantification par CPG)	0%	33%	58,5%	68%	70%

Structure finale de la résine (RMN ²⁹Si) : M_{0.79}M'_{0.03}D*_{0.06}Q*

Rendement final d'incorporation des SiH : 25 %

20

III - Exemple- catalyseur CF₃SO₃H :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

Charges : 500,0 g de solution xylénique, soit 300g de résine

25 30,0 g de M'₂ soit 1,47 mole /Kg

1.31 g de CF₃SO₃H

Durée de la réaction : 7h

TABLEAU 3

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	2,79%	3,17%	3,08%	3,28% 3,37%(IR)
Conversion de M'2 (%) (quantification par CPG)	0%	94.5%	97%	97%	97%

Structure finale de la résine (RMN ^{29}Si) : $(\text{M}_{0.72}\text{M}'_{0.11}\text{D}^*_{0.04}\text{Q}^*)_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 75%

5

IV - Exemple- catalyseur $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ +noir 4S :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

- 10 Charges : 490,8 g de solution xylénique soit 304,3g de résine
 30,1 g de M'2 soit 1,49 mole /Kg
 1,28 g de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
 1,83 g de noir 4S

Durée de la réaction : 7h

- 15 Suivi de la réaction :

TABLEAU 5

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	1,79%	3,05%	3,14%	3,18% 3,05% (IR)
Conversion de M'2 (%) (quantification par CPG)	0%	81%	96%	97%	97%

Structure finale de la résine (RMN ^{29}Si) : $(\text{M}_{0.72}\text{M}'_{0.14}\text{D}^*_{0.05}\text{Q}^*)_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 73%

20

V - Essai comparatif – catalyseur Tonsil :

- 25 Dans un réacteur de 3 litres sous azote, on introduit 500g d'une solution xylénique contenant 300g de résine $(\text{M}_x\text{Q}_y)_z$ (analyses RMN : $\text{M}_{0.9}\text{D}_{0.02}\text{Q}_1$ avec $\text{M}/\text{Q} = 0,9$ (molaire)). On porte cette solution à 70°C et on rajoute 30g (1,49 mole SiH/Kg de résine) de M'2 et 2g de Tonsil. On laisse réagir 7h à 70°C. On refroidit la masse réactionnelle et on filtre sur carton + filtre PTFE 0,45 μm pour éliminer le Tonsil. Durant cet essai on

effectue un certain de prélèvements qui permettent de suivre le taux de motifs SiH en fonction du temps :

T=0 : 0%, T=1h : 0,8%, T=3h : 1,2%, T=7h : 1,47%, ou 1,39% (IR) soit 0,48 mole SiH / Kg de résine.

- 5 Le rendement d'incorporation des motifs SiH est de 32%. Les analyses RMN montrent que la structure de la résine finale est : $(M_{0,8}M'_{0,07}D^*_{0,04}Q_1)_z$.

VII - Essai catalyse H_2SO_4 -Noir :

10

Même conditions opératoires que pour l'essai STF3 :

- 500g de solution xylénique contenant 300g de résine $(M_xQ_y)_z$
- 30g de M'_2 soit 1,49 mole de SiH / Kg de résine
- 1,09g de H_2SO_4
- 15 • 1,39g de Noir 2S

⇒ Durée de réaction : 8h ⇒ Dosage IR SiH : 1,24% soit 0,43 mole SiH / Kg de résine

⇒ Rendement d'incorporation SiH : 29%

⇒ Structure résine finale : $(M_{0,8}M'_{0,05}D^*_{0,08}Q_1)_z$

20

VI - Essai catalyse CF_3SO_3H :

Même conditions opératoires que pour exemple I :

- 25 • 642,1g de solution xylénique contenant 400g de résine $(M_xQ_y)_z$
- 47,21g de M^{Vi}_2 soit 1,27 mole de Si-vinyl / Kg de résine
- 2,45 g de noir de carbone
- 1,71g de CF_3SO_3H

30 ⇒ Durée de réaction : 8h10 ⇒ Dosage IR 1,1 mole Si-vinyl / Kg de résine

⇒ Rendement d'incorporation SiH : 87%

⇒ Structure résine finale : $(M_{0,76}M^{Vi}_{0,11}D^*_{0,03}Q_1)_z$

35

REVENDECATIONS

-1- Procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : $(R_3SiO_{1/2})$, Q : $(SiO_{4/2})$ et M' : $(Y_aR_{3-a}SiO_{1/2})$ et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou D' : $(RYSiO_{2/2})$ et T : $(RSiO_{3/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$,
 5 avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ,
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y,

10 par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé :

- ♦ en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :



dans laquelle :

- Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;
- Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH_2 , NH ou CH_2 avec :
 - 20 (i) $n = 1$ et $A = OH$
 - (ii) $n = 1$ et $A = NH_2$ ou NHR avec R radical de type SO_2-Z avec Z groupement autre que C_mF_{2m+1}
 - (iii) $n = 2$ et $A = NH$;

- ♦ et en ce que ce catalyseur est en présence d'une charge inerte non basique.

25 -2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge inerte non basique est choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, une terre diatomée, un oxyde acide ou neutre, et leurs mélanges.

30 -3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde acide ou neutre est sélectionné dans le groupe comprenant : Al_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , MgO , silice, zéolithe et leurs mélanges.

35 -4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Y est choisi dans le groupe comprenant :

- l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle

- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

5

10

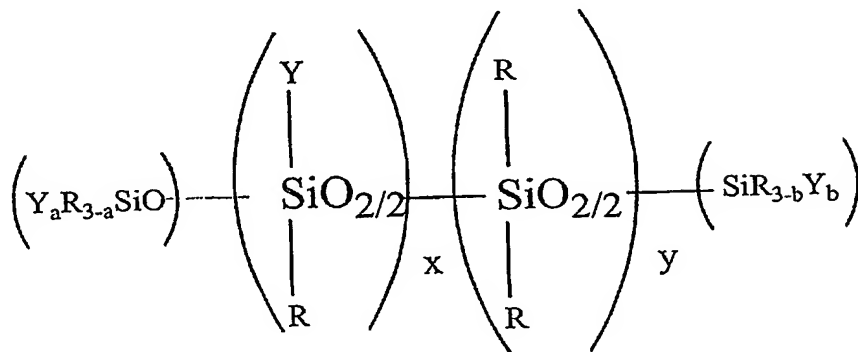
-5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', utiles pour la redistribution sont ceux de formules (IV.1), (IV.2) ou (IV.3) suivantes :

15



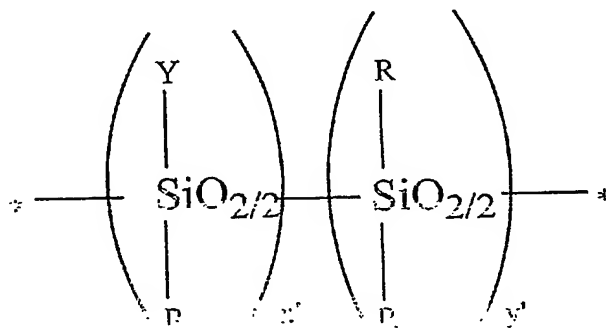
ou

(IV.2) :



20

(IV.3)



dans lesquelles :

- Y, R tels que définis ci-dessus,
 - a, b = 0 à 2,
 - $0 \leq x \leq 200$, de préférence $0 \leq x \leq 50$,
 - 5 - $0 \leq y \leq 200$, de préférence $0 \leq y \leq 50$,
 - avec la condition selon laquelle si $x + y = 0$ alors a et/ou b $\neq 0$,
 - $1 \leq x' \leq 10$, de préférence $1 \leq x' \leq 8$,
 - $0 \leq y' \leq 10$, de préférence $0 \leq y' \leq 3$,
 - $3 \leq x' + y' \leq 10$, de préférence $x' + y' = 3, 4$ ou 5.
- 10
- 6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est l'acide triflique (TFOH) de formule (I) (i) avec $m = 1$ et/ou l'acide trifluorométhane sulfonamide (TFSI) de formule (I) (iii) avec $m = 1$.
- 15
- 7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur acide (I) est comprise entre 1 ppm et 2% en poids par rapport à la résine de départ et en ce que le rapport massique catalyseur (I) / charge inerte (de préférence noir de carbone) est compris entre 0,1 et 10, de préférence est de l'ordre de 1.
- 20
- 8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :
- 1- mise en présence de la résine POS de départ, du POSf porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I) et de la charge inerte non basique, de préférence à base de noir de carbone, dans un solvant organique ;
 - 25 -2- mise en réaction de préférence à une température θ_r supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre 50°C et 100°C ;
 - 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
 - 30 -4- élimination de la charge inerte (avantageusement le noir de carbone) du milieu réactionnel, de préférence par filtration.
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique, de préférence le xylène ou le toluène, est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une
- 35 solution de résine POS de départ dans ledit solvant, et en ce que la charge inerte non basique, de préférence le noir de carbone, se présente sous forme de poudre dispersée dans le POSf porteur de motifs fonctionnels.

-10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que $Y = H$ ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T' du POSf, et en ce que, après la redistribution on procède au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation Y_1 porteurs d'au moins une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs $\equiv Si-H$ ou $\equiv Si$ -alcényle de la résine redistribuée.

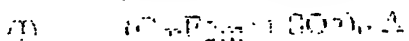
-11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels.

-12- Système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : $(R_3SiO_{1/2})$, Q : $(SiO_{4/2})$ et M' : $(Y_aR_{3-a}SiO_{1/2})$ et éventuellement D : $(R_2SiO_{2/2})$ et/ou D' : $(RYSiO_{2/2})$ et/ou T : $(RSiO_{3/2})$ et/ou T' : $(YSiO_{3/2})$ avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C_1-C_{10} ou un aryle en C_8-C_{12} ;
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y , de préférence choisi dans le groupe comprenant :
 - l'hydrogène
 - un alcényle
 - un alcynyle
 - un aryle (de préférence un phényle)
 - un (alkyl)époxy
 - un éther ou un polyéther
 - un acide carboxylique
 - un amide
 - une amine
 - un halogénure
 - un alcool
 - un thiol ou tout autre dérivé soufré,

par redistribution de résines POS à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T' , tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend :

-A- au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH₂ ou NH avec:

(i) n = 1 et A = OH

(ii) n = 1 et A = NH₂ ou NHR avec R radical de type SO₂-Z avec
Z groupement autre que C_mF_{2m+1}

5

(iii) n = 2 et A = NH ;

-B- et au moins une charge inerte non basique, de préférence choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, terre diatomée, un oxyde acide ou neutre (de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : Al₂O₃, Na₂O, TiO₂, MgO, silice, zéolithe et leurs mélanges) et leurs mélanges.

10

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

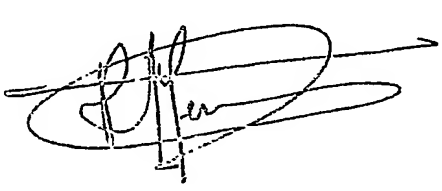
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02034	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 03769	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE PRÉPARATION DE RESINES POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISÉES PAR REDISTRIBUTION EN PRÉSENCE D'ACIDE TRIFLUORIQUE ET/OU D'AU MOINS L'UN DE SES DÉRIVÉS ET DE CHARGE INERTE NON BASIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 9 FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BOISSON	
Prénoms		Fernande	
Adresse	Rue	155 rue Léon Blum	
	Code postal et ville	69100	VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GAMBUT	
Prénoms		Lucile	
Adresse	Rue	16 rue des Tuiliers	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MIGNANI	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	2 avenue des Frères Lumière	
	Code postal et ville	69008	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 30/09/2002 Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD			